

PTO

2002/D-509

BA

**Verfahren zur Herstellung von Disazofarbstoffen und deren Metallkomplexverbindungen**

**Patent number:** DE1544541  
**Publication date:** 1970-04-02  
**Inventor:** FRITZ MEININGER DR  
**Applicant:** HOECHST AG  
**Classification:**  
- international: C09B45/28  
- european: C09B31/06; C09B31/06B; C09B45/24; C09B62/44S2;  
C09B62/44S3  
**Application number:** DE19511544541 19510128  
**Priority number(s):** DE19511544541 19510128; DE1965F047105  
19650907; DE1966F049022 19660427

Abstract not available for DE1544541

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

**Best Available Copy**

61

Int. Cl.:

C 09 B, 02/14

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

62

Deutsche Kl.: 22 a, 62/74

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1544 541

Aktenzeichen: P 15 44 541.7 (F 47105)

Anmeldetag: 7. September 1965

Offenlegungstag: 2. April 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Disazofarbstoffen und deren Metallkomplexverbindungen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Farbwerke Hoechst AG, vorm. Meister Lucius & Brüning, 6230 Frankfurt-Höchst

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Meininger, Dr. Fritz, 6230 Frankfurt-Höchst

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 15. 7. 1968

DT 1544541

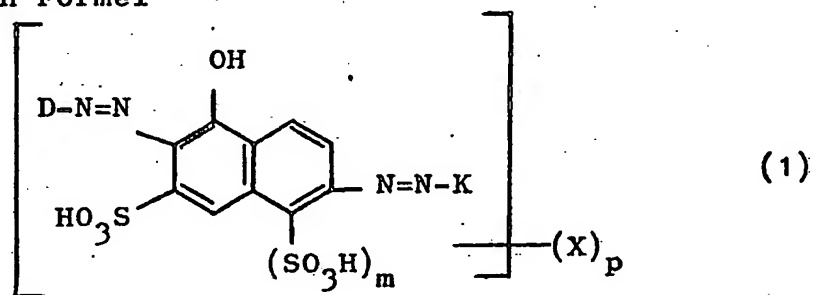
FARBWERKE HOECHST AG. vormals Meister Lucius &amp; Brüning

Aktenzeichen: P 15 44 541.7 - Fw 4871

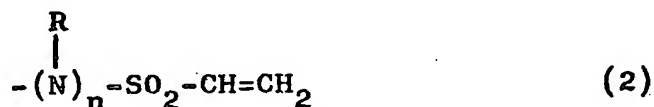
Datum: 13. Januar 1969

# Verfahren zur Herstellung von Disazofarbstoffen und deren Metallkomplexverbindungen

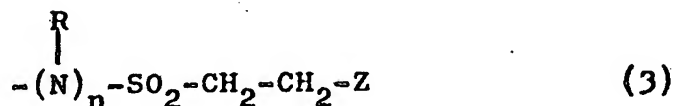
Es wurde gefunden, daß man wertvolle Disazofarbstoffe der allgemeinen Formel



worin D den Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe darstellt, der gegebenenfalls in o-Stellung zur Azogruppe eine zur Metallkomplexbildung befähigte oder unter den Bedingungen der Metallisierung in eine solche überführbare Gruppe aufweist, K den Rest einer Azokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe, X eine an D und/oder K gebundene Gruppierung der Formel



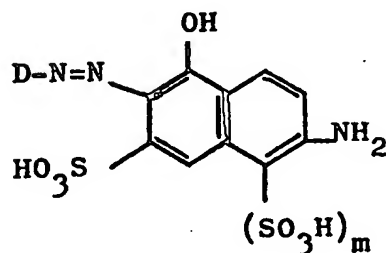
oder



worin R ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Z einen alkalisch abspaltbaren Rest, m und n 0 oder 1 und p 1 oder 2 bedeuten, und deren Metallkomplexverbindungen erhält, wenn man

BAD ORIGINAL

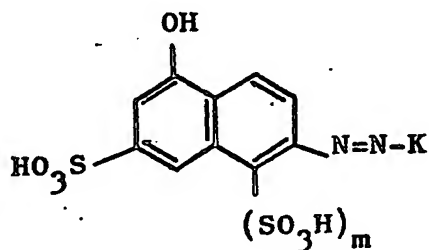
a) 1 Mol eines Aminoazofarbstoffes der Formel



(4)

worin D und m die vorstehend genannten Bedeutungen besitzen, diazotiert und mit 1 Mol einer Azokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe kuppelt, oder

b) 1 Mol eines Azofarbstoffes der allgemeinen Formel



(5)

worin K und m die vorstehend genannten Bedeutungen besitzen, mit 1 Mol einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe kuppelt, die gegebenenfalls in o-Stellung zur Azogruppe eine zur Metallkomplexbildung befähigte oder unter den Bedingungen der Metallisierung in eine solche überföhrbare Gruppe aufweist,

und dabei die Komponenten so wählt, daß mindestens einer der eingesetzten Reaktionspartner eine an D und/oder K gebundene Gruppierung der Formel (2) oder (3) aufweist, und gegebenenfalls die so erhaltenen metallfreien Disazofarbstoffe in Substanz oder auf einem Substrat durch Einwirkung metallabgebender Mittel in die entsprechenden Metallkomplexverbindungen

überführt.

Als Reste Z, die bei der Einwirkung eines alkalisch wirkenden Mittels abgespalten werden können, kommen beispielsweise die folgenden in Betracht: Ein Halogenatom, wie ein Chloratom, eine Alkyl- oder Arylsulfonsäureestergruppe sowie Acyloxygruppen, wie die Acetoxygruppe, weiterhin eine Phenoxy- oder eine Dialkylaminogruppe, wie beispielsweise eine Dimethyl- oder Diäthylaminogruppe, ferner die Thioschwefelsäureestergruppe und insbesondere eine Schwefelsäureestergruppe.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Disazofarbstoffe verwendeten Diazo- und Azokomponenten können neben einer der oben angegebenen Gruppierung (2) oder (3) in Azofarbstoffen übliche Substituenten enthalten, wie beispielsweise Halogenatome, Alkyl-, Alkoxy-, Nitro-, Hydroxy-, Carbonsäure-, Amino-, Acetylamino-, Benzoylamino- und insbesondere Sulfonsäuregruppen. Die Farbstoffe können auf einem Substrat oder vorzugsweise in Substanz in ihre Metallkomplexverbindungen übergeführt werden. Als metallabgebende Mittel kommen vorzugsweise Kupfer-, Kobalt- und Chromkomplexverbindungen in Betracht. Geeignet sind beispielsweise deren wasserlösliche Salze, wie Sulfate, Chloride, Acetate, Formiate und die Salze organischer Sulfonsäuren. Als metallkomplexbildende oder unter den Bedingungen der Metallisierung in solche überführbare Gruppen seien in erster Linie die Hydroxylgruppe, Carboxylgruppe und Alkoxygruppen genannt.

Anstelle der Verwendung von Diazo- bzw. Kupplungskomponenten, die eine Gruppe der angegebenen Formel (3) enthalten, kann diese Gruppe nach einer Abänderung des Herstellungsverfahrens auch nachträglich in den fertigen Disazofarbstoff eingeführt werden. Beispielsweise kann eine in den verfahrensgemäß erhältlichen Disazofarbstoffen vorhandene Gruppierung der Formel (2) mit Salzen der Thioschwefelsäure umgesetzt werden,

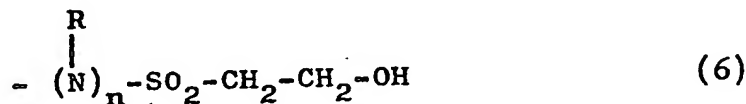
BAD ORIGINAL

009814/0735

wobei eine  $\beta$ -Thiosulfato-äthylgruppe entsteht. Weiterhin kann man die genannte Gruppe der Formel (2) durch Einwirkung eines Dialkylamins in eine  $\beta$ -Dialkylaminoäthylgruppe umwandeln.

Andererseits können Farbstoffe mit Gruppen der Formel (3) durch Behandeln mit alkalisch wirkenden Mitteln, wie Natriumhydroxyd, in Farbstoffe mit Gruppen der Formel (2) umgewandelt werden.

Eine weitere Abänderung des Verfahrens besteht darin, daß man zur Herstellung der Disazofarbstoffe der Formel (1) Diazokomponenten bzw. Kupplungskomponenten verwendet, die anstelle der obengenannten Gruppierungen (2) oder (3) eine Gruppe der Formel



worin R und n die angegebene Bedeutung besitzen, enthalten und die  $\beta$ -Hydroxygruppe in den Disazofarbstoffen, vor oder nach der Metallisierung der Farbstoffe in Substanz, in an sich bekannter Weise in den Schwefelsäurehalbester überführt.

Die nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhältlichen Farbstoffe können in metallfreier Form oder vorzugsweise als Kupfer-, Kobalt- oder Chromkomplexverbindungen zum Färben von Textilmaterialien verwendet werden. Die neuen Farbstoffe besitzen eine hohe Farbstärke und sind verwendbar für das Färben von Wolle, Seide und Polyamidfasern, wobei sie aus saurem, neutralem oder schwach alkalischem Färbebad angewendet werden. Sie sind besonders wertvoll als "Reaktivfarbstoffe" zum Färben oder Bedrucken von Baumwolle und anderen natürlichen oder regenerierten Cellulosefasern. Die Färbung solcher Materialien erfolgt nach Druck- oder Färbeverfahren, bei dem die Farb-

009814/0735

BAD ORIGINAL

stoffe mit Hilfe eines säurebindenden Mittels, wie Natriumhydroxyd, Natriumcarbonat oder Natriumbicarbonat auf dem Fasermaterial waschecht fixiert werden. Verfahren dieser Art sind aus der neueren Literatur bekannt (vgl. Melliand Textilberichte 1959, 539 und 1965, 286). Nach diesen Verfahren können vor allem Cellulosetextilien in tiefen marineblauen, blauen sowie blaugrauen und ähnlichen Farbtönen gefärbt werden, die wesentlich bessere Beständigkeit gegenüber Waschbehandlungen aufweisen als farbtönmäßig vergleichbare Färbungen mit Direkt-Farbstoffen. Von den erzielbaren Echtheitseigenschaften sind insbesondere die guten Naß- und Lichtechtheiten sowie die gute Beständigkeit der Färbungen und Drucke bei der chemischen Reinigung hervorzuheben.

#### Beispiel 1

- a) 21,7 Gewichtsteile 2-Amino-1-hydroxybenzol-4- $\beta$ -hydroxyäthylsulfon werden unter Rühren in 65 Gewichtsteile konzentrierter Schwefelsäure eingetragen und bis zur vollständigen Lösung verrührt. Die Lösung wird dann auf 140 Gewichtsteile Eis und 27 Gewichtsteile Wasser gegeben und bei 0° - 5°C mit 20 Volumenteilen 5n Natriumnitritlösung diazotiert. Anschließend wird mit 60 Gewichtsteilen Natriumcarbonat vorsichtig abgestumpft.
- b) 25,2 Gewichtsteile 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure (95%ig) werden mit 50 Volumenteilen Wasser angerührt und mit Natronlauge versetzt (pH-Wert 7,5). Dann wird die nach Absatz a) erhaltene Diazolösung mit dieser Lösung vereinigt, wobei der pH-Wert 7,5 durch Zugabe von Natriumcarbonat dauernd eingehalten wird. Nach Beendigung der Kupplung wird der entstandene Aminoazofarbstoff mit 20 % Natriumchlorid (bezogen auf das Volumen der Lösung) ausge-

BAD ORIGINAL

009814/0735

salzen, abfiltriert und mit 20 gewichtsprozentiger Natriumchloridlösung gewaschen.

D c) Der feuchte Filterrückstand wird in 500 Volumenteilen Wasser bei 80°C gelöst. In die erhaltene Lösung läßt man 20 Volumenteile 5n Natriumnitritlösung einlaufen und kühlt dann bis 40°C ab. Die Farbstofflösung gibt man anschließend unter Rühren in ein Gemisch aus 100 Gewichtsteilen Eispulver und 50 Volumenteile 5n Salzsäure. Nach Beendigung der Diazotierung wird die Suspension mit 2n Natriumcarbonatlösung auf den pH-Wert 5,5 gebracht und mit einer Lösung vereinigt, die aus 50,0 Gewichtsteilen 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-2,4-disulfonsäure, 200 Volumenteilen Wasser und 65 Volumenteilen 2n Natriumcarbonatlösung besteht. Durch Zutropfen von 2n Natriumcarbonatlösung wird der pH-Wert 5,5 - 6,0 während der Kupplung gehalten. Die Farbstofflösung wird sodann bei 60°C filtriert und mit 20 % Kaliumchlorid (bezogen auf das Volumen der Lösung) ausgesalzen. Der erhaltene Disazofarbstoff wird durch Filtration isoliert und mit verdünnter Kaliumchloridlösung gewaschen.

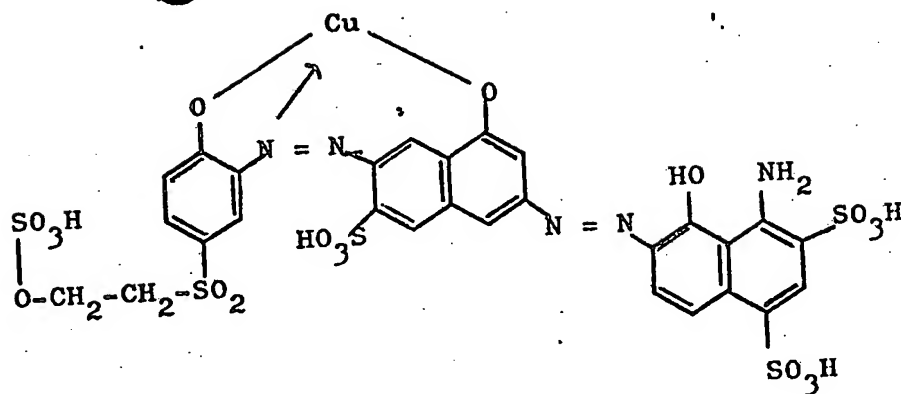
D d) Der feuchte Filterrückstand wird sodann in 500 Volumenteilen Wasser bei 50°C gelöst und mit 30 Gewichtsteilen kristallisiertem Natriumacetat, 56 Volumenteilen 2n Natriumcarbonatlösung und 25 Gewichtsteilen kristallisiertem Kupfersulfat versetzt. Die Farbstofflösung wird 2 Stunden bei 60°C und einem pH-Wert 5,0 - 5,2 gerührt und schließlich mit 25 % Kaliumchlorid (bezogen auf das Volumen der Lösung) versetzt. Man kühlt auf 5°C ab und filtriert. Das Produkt wird mit wäßriger Kaliumchloridlösung gewaschen und anschließend bei 50° - 60°C im Vakuum getrocknet.

Der erhaltene Kupferkomplex-disazofarbstoff, der in Form der freien Säure die folgende Formel besitzt

BAD ORIGINAL

009814/0735





stellt ein schwarzblaues Pulver dar, das sich in Wasser mit blauer Farbe leicht löst.

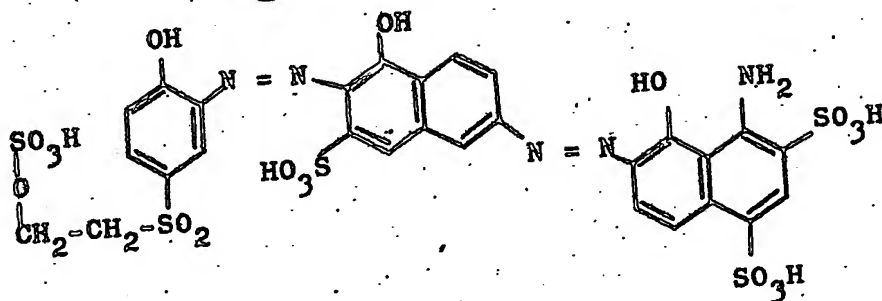
Ein Baumwollgewebe wird 1 Stunde bei 50°C mit 1000 Volumenteilen einer Flotte behandelt, die 5 Gewichtsteile des oben genannten Farbstoffes, 50 Gewichtsteile Natriumsulfat und 10 Gewichtsteile Natriumhydroxyd enthält. Anschließend wird die Färbung wiederholt kochend gespült, dann kochend geseift, wieder gespült und getrocknet. Man erhält eine kräftige marineblaue Färbung, die eine sehr gute Lichtechtheit und eine gute Beständigkeit gegenüber Waschbehandlungen sowie chemischen Reinigungen aufweist.

Verwendet man im obigen Beispiel anstelle des Schwefelsäureesters von 2-Amino-1-hydroxybenzol-4-β-hydroxyäthylsulfon 31,3 Gewichtsteile 2-Amino-1-hydroxybenzol-4-(β-thiosulfatoäthylsulfon) oder 27,2 Gewichtsteile 2-Amino-1-hydroxybenzol-4-(β-diäthylamino-äthylsulfon) so erhält man Farbstoffe mit ähnlich guten Eigenschaften.

### Beispiel 2

Der gemäß Beispiel 1, Absatz c) erhaltene Disazofarbstoff, der in Form der freien Säure die folgende Formel besitzt,

BAD ORIGINAL



wird in 1000 Volumenteilen Wasser durch Erwärmen auf 50°C gelöst. Diese Farbstofflösung versetzt man mit 30 Gewichtsteilen Chromalaun und 50 Gewichtsteilen kristallisiertem Natriumacetat. Sodann wird das Gemisch durch Zutropfen von 2n Natriumcarbonatlösung auf den pH-Wert 5,5 gebracht und 12 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Nach Beendigung der Chromkomplexbildung läßt man abkühlen und salzt den entstandenen Farbstoff mit 25 - 30 % Kaliumchlorid (bezogen auf das Volumen der Lösung) aus. Der ausgefallene Farbstoff wird nach 10 stündigem Nachrühren abfiltriert, wiederholt mit wäßriger Kaliumchloridlösung gewaschen und im Vakuum bei 50 - 60°C getrocknet.

Man erhält ein dunkles Pulver, das aus dem 2:1-Chromkomplex des Farbstoffes der obengenannten Formel und anorganischen Salzen besteht. Der neue Farbstoff ergibt in Gegenwart von Natriumbicarbonat einen blaugrauen Baumwolldruck, der gegenüber Waschbehandlungen stabil ist.

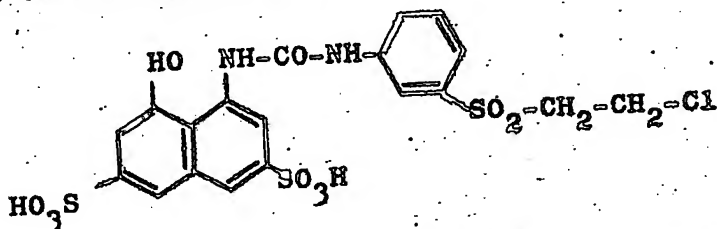
### Beispiel 3

- a) 26,0 Gewichtsteile des Amino-monoozofarbstoffes, welcher durch alkalische Kupplung von diazotiertem 2-Amino-1-hydroxybenzol-4,6-disulfonsäure mit 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure erhalten wurde, werden in 350 Volumenteilen Wasser unter Zusatz von verdünnter Natriumcarbonatlösung neutral gelöst, worauf die Lösung mit 10,5 Volumenteilen 5n Natriumnitritlösung versetzt wird. Sodann läßt man die erhaltene Lösung langsam zu einem Gemisch aus 20 Volumenteilen konzentrierter Salzsäure und 100 Gewichtsteilen Eis

009814/0735

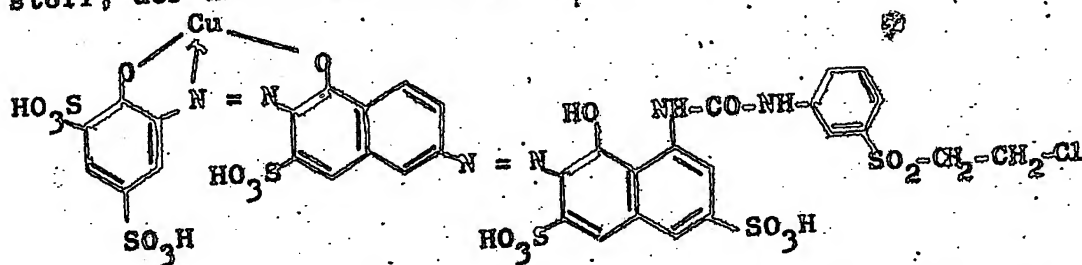
BAD ORIGINAL

unter Rühren fließen. Nach beendeter Diazotierung wird das Gemisch mit einer neutralisierten Lösung von 26,5 Gewichtsteilen der Verbindung der Formel



in 300 Volumenteilen Wasser bei 10°C vereinigt und durch Zugabe von Natriumbicarbonat auf den pH-Wert 6,0 - 6,3 eingestellt. Nach Beendigung der Kupplung wird die Farbstofflösung mit 20 Volumenteilen konzentrierter Salzsäure sowie 25 % Kaliumchlorid (berechnet auf das Volumen der Lösung) versetzt. Der ausgefällte Disazofarbstoff wird sodann abfiltriert und wiederholt mit Kaliumchloridlösung gewaschen.

- b) Der nach Absatz a) hergestellte Disazofarbstoff wird in 600 Volumenteilen Wasser unter Zugabe von Natriumbicarbonat neutral gelöst. Man versetzt die Lösung mit 30 Gewichtsteilen kristallisiertem Natriumacetat und 12,5 Gewichtsteilen kristallisiertem Kupfersulfat und rührt das Gemisch 2 1/2 Stunden bei 80°C. Der entstandene Kupferkomplexfarbstoff, der als freie Säure die folgende Formel besitzt



wird mit 25 % Kaliumchlorid (berechnet auf das Volumen der Lösung) ausgesalzen, durch Filtrieren isoliert und bei 60°C im Vakuum getrocknet.

Man erhält ein dunkelblaues Pulver, das sich in Wasser mit blauer Farbe löst. In Gegenwart von Natriumhydroxyd können

BAD ORIGINAL

009814/0735

mit dem neuen Farbstoff sehr farbkraftige grünstichigblaue Baumwollfärbungen erzeugt werden, die gegenüber Waschbehandlungen sowie Lichteinwirkung stabil sind.

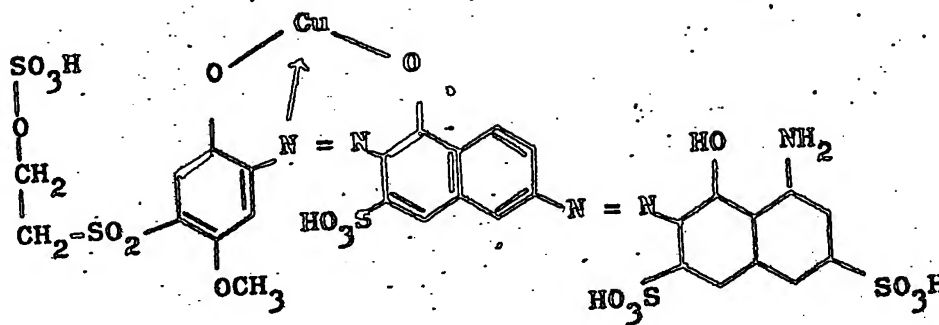
#### Beispiel 4

22,8 Gewichtsteile des Monoazofarbstoffes, welcher durch alkalische Kupplung von diazotierter 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure mit 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure erhalten wurde, werden als Trinatriumsalz in eine Diazosuspension eingetragen, welche durch Diazotierung von 13,9 Gewichtsteilen 2-Amino-1,4-dimethoxy-5- $\beta$ -hydroxyäthylsulfonschwefelsäureester (98 gewichtsprozentig) in einer Mischung aus 300 Volumenteilen Wasser und 10 Volumenteilen konzentrierter Salzsäure mit 8 Volumenteilen 5n Natriumnitritlösung hergestellt worden war. Das Gemisch wird sodann durch Zugabe von Natriumcarbonat auf den pH-Wert 6,0 - 6,5 gebrochen und bis zur Beendigung der Kupplung durch weiteres Zugabe von Natriumcarbonat bei diesem pH-Wert gehalten.

Die entstandene blaue Farbstofflösung wird anschließend mit Essigsäure bis pH-Wert 5,1 und dann mit 10 Gewichtsteilen kristallisiertem Kupfersulfat und 12 Gewichtsteilen kristallisiertem Natriumacetat versetzt und 17 Stunden bei Siedetemperatur gehalten. Die Lösung wird nun auf 0° - 5°C abgekühlt und mit Kaliumchlorid gesättigt, wobei der gebildete Kupferkomplexfarbstoff, gegebenenfalls nach Zugabe von etwas Methanol, ausgesalzen wird. Das Produkt wird durch Filtrieren isoliert, dann mit Kaliumchloridlösung gewaschen und getrocknet. Der Farbstoff, der in Form der freien Säure die folgende Formel besitzt,

BAD ORIGINAL

009814/0735

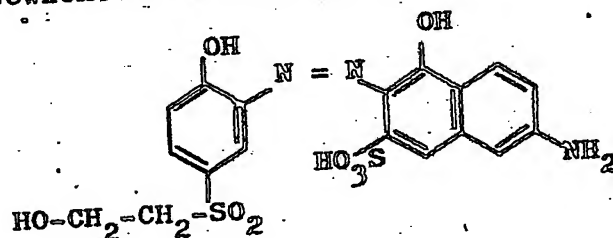


stellt ein blaues Pulver dar, welches sich in Wasser mit blauer Farbe löst.

Auf Baumwolle erhält man in Gegenwart von Natriumhydroxyd tiefe, gedeckte Blautöne, die gegenüber Lichteinwirkung und Chemischreinigung sehr stabil sind.

#### Beispiel 5

76,1 Gewichtsteile des aus dem Aminoazofarbstoff der Formel



durch Diazotierung und saure Kupplung mit 1-Amino- $\beta$ -hydroxynaphthalin-2,4-disulfonsäure erhaltenen Disazofarbstoffes werden als Kaliumsalz in fein gemahlener Form langsam in 650 Volumenteile konzentrierter Schwefelsäure eingetragen und mehrere Stunden bei Raumtemperatur verrührt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Hierauf gießt man das Gemisch unter Rühren auf 1800 Gewichtsteile Eis, salzt den veresterten Farbstoff durch Zugabe von Kaliumchlorid aus und saugt ihn ab. Der feuchte Filterkuchen wird anschließend mit Kaliumchloridlösung säurefrei gewaschen und dann im Vakuum bei 60° - 70°C getrocknet.

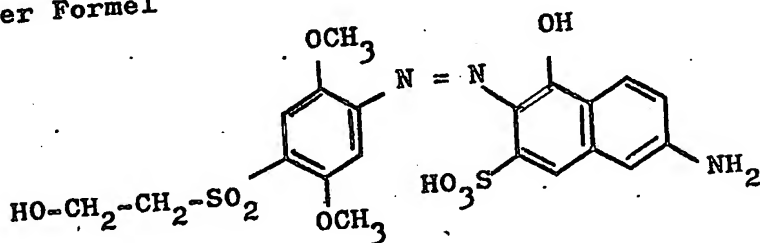
Beim Aufbringen auf Baumwolle oder Cellulose in Gegenwart eines

BAD ORIGINAL

säurebindenden Mittels und Nachbehandeln mit einer essigsauren Kupfersulfatlösung erhält man eine waschechte, marineblaue Färbung, die mit der nach Beispiel 1, Absatz d) erhaltenen Färbung identisch ist.

### Beispiel 6

82,3 Gewichtsteile des aus dem diazotierten Aminoazofarbstoff der Formel

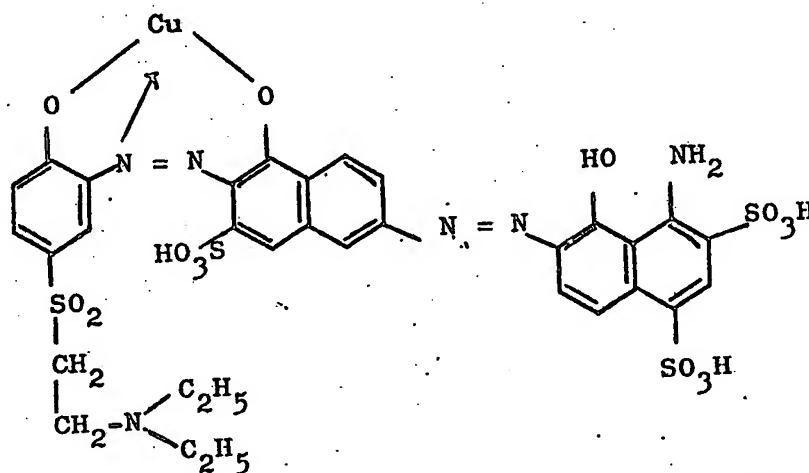


durch alkalische Kupplung mit 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure und anschließende entmethylierende Kupferung erhaltenen Kupferkomplex-disazofarbstoffes werden als Kaliumsalz in fein gemahlener Form in 920 Volumenteile wasserfreies Pyridin eingetragen und nach Zugabe von 8 Gewichtsteilen Harnstoff auf 85°C erwärmt. Bei dieser Temperatur trägt man nach und nach 40 Gewichtsteile Amidosulfonsäure ein und erhitzt anschließend etwa 1 Stunde auf 100°C - 105°C. Sodann destilliert man etwa 600 Volumenteile Pyridin im Vakuum ab und gießt das Gemisch nach dem Abkühlen in 2400 Volumenteile Wasser. Durch vorsichtige Zugabe von verdünnter Salzsäure wird das Gemisch schwach angesäuert und sodann mit Kaliumchlorid gesättigt. Der ausgefallene Farbstoff wird in üblicher Weise isoliert und getrocknet. Man erhält ein dunkles Pulver, das in Gegenwart von Natriumcarbonat wasch- und lichtechte Marineblautöne auf Cellulosefasern ergibt. Der Farbstoff ist mit dem gemäß Beispiel 4 erhaltenen Farbstoff identisch.

### Beispiel 7

45,2 Gewichtsteile des Kupferkomplex-disazofarbstoffes, welcher nach Beispiel 1, Absatz d) erhalten wurde, werden in

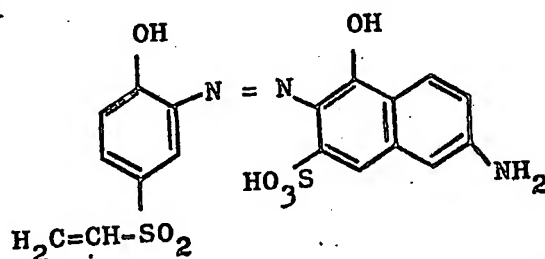
Form des Kaliumsalzes in 800 Volumenteilen Wasser bei 50° - 60°C gelöst. Dann werden 15 Gewichtsteile Diäthylamin bei 40° - 50°C zugetropft. Das Gemisch wird bei 20° - 40°C 16 - 20 Stunden gerührt und anschließend mit verdünnter Essigsäure auf den pH-Wert 6,0 gebracht. Der Farbstoff wird mit Kaliumchlorid ausgesalzen, dann mit Kaliumchloridlösung gewaschen und getrocknet. Er besitzt als freie Säure die Formel



und ergibt in Gegenwart von Natriumhydroxyd auf Cellulose marineblaue Drucke, die gegenüber Lichteinwirkung und Chemischreinigung stabil sind.

#### Beispiel 8

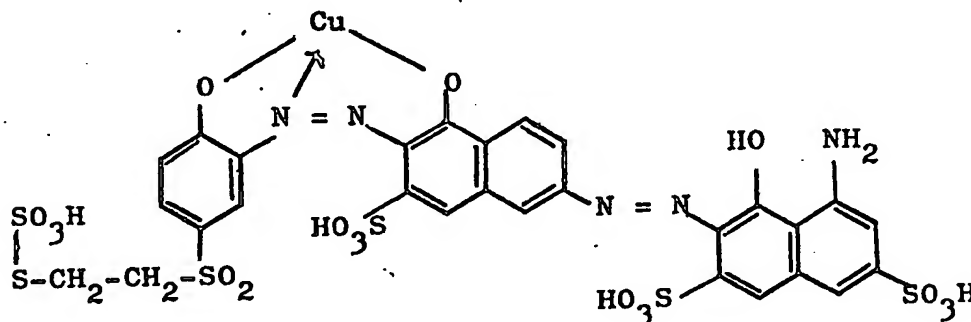
42,1 Gewichtsteile des aus dem diazotierten Aminoazofarbstoff der Formel



durch alkalische Kupplung mit 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure und anschließende Kupferung erhaltenen Kupferkomplex-disazofarbstoffs werden als Kaliumsalz in 875 Volumenteilen Wasser bei 50° - 60°C gelöst. Die Lösung wird

BAD ORIGINAL

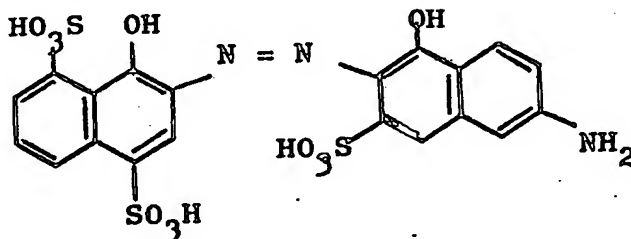
mit Essigsäure auf den pH-Wert 5,2 - 5,7 gebracht und sodann mit 20 Gewichtsteilen kristallisiertem Natriumthiosulfat versetzt. Das Gemisch wird 7 Stunden bei 55° - 65°C gerührt, wobei der angegebene pH-Wert durch Zutropfen von verdünnter Essigsäure eingehalten wird. Die Farbstofflösung wird heiß filtriert und anschließend im Vakuum eingedampft. Man erhält ein dunkelblaues Pulver, das sich in Wasser mit rotstichig blauer Farbe löst. Der Farbstoff besitzt als freie Säure die Formel



und ergibt auf Cellulosefasern in Gegenwart von Natriumhydroxyd eine kräftige marineblaue Färbung, die licht- und naßecht ist.

#### Beispiel 9

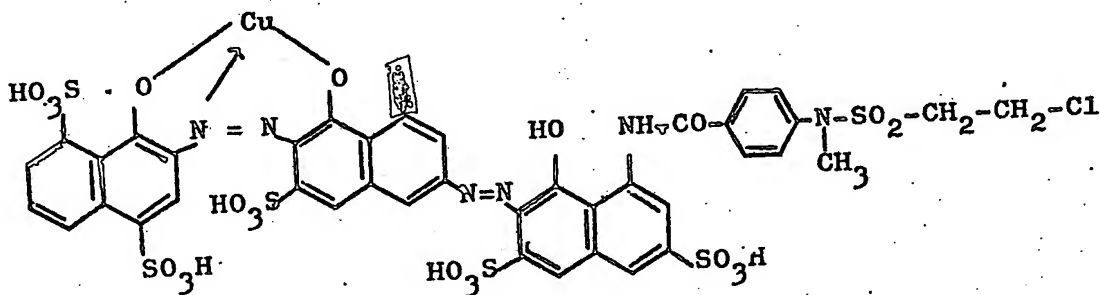
56,9 Gewichtsteile des Aminoazofarbstoffes der Formel



werden als Natriumsalz in 895 Volumenteilen Wasser bei 60°C - 70°C gelöst und mit 20 Volumenteilen 5n Natriumnitritlösung versetzt. Die erhaltene Lösung läßt man innerhalb von 1 Stunde auf ein Gemisch aus 200 Gewichtsteilen Eis und 20 Volumenteilen konzentrierter Salzsäure fließen, so daß die Temperatur nicht über 5°C ansteigt. Man läßt das Gemisch 4 Stunden



bei  $0^{\circ} - 5^{\circ}\text{C}$  rühren und entfernt sodann die überschüssige salpetrige Säure durch Zugabe von Amidosulfonsäure. Nach Einstellen des pH-Wertes auf 6,5 durch Zugeben von Natriumcarbonat werden 150,5 Gewichtsteile des Dinatriumsalzes der 1-[4'-N-Methyl- $\beta$ -chloräthylsulfonylamino)-benzoylamino]-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure (38 Gewichtsprozentig) der Lösung des Diazoniumsalzes zugesetzt. Durch Zutropfen von verdünnter Natriumcarbonatlösung hält man das Kupplungsgemisch bei dem pH-Wert 6,5 - 7,0. Nach beendeter Kupplung gibt man 27 Gewichtsteile kristallisiertes Kupfersulfat sowie 35 Gewichtsteile kristallisiertes Natriumacetat zu und stellt den pH-Wert 5,0 - 5,5 mit verdünnter Essigsäure ein. Die Mischung wird 2 Stunden bei  $60^{\circ}\text{C}$  gerührt und zur Isolierung des entstandenen Kupferkomplex-farbstoffes im Vakuum eingedampft. Der erhaltene Farbstoff, der als freie Säure die Formel



besitzt, ergibt in Gegenwart von Natriumhydroxyd eine kräftige, gedeckte Blaufärbung auf Baumwolle, die gegenüber Lichteinwirkung und Chemischreinigung stabil ist.

In ähnlicher Weise, wie in den vorstehenden Beispielen beschrieben, können die in der folgenden Tabelle aufgeführten Farbstoffe hergestellt werden. Sie ergeben auf Cellulosematerialien ebenfalls Färbungen und Drucke mit den gleichen, weiter oben aufgeführten guten Echtheitseigenschaften.

Die in der Tabelle angegebenen römischen Zahlen bedeuten dabei,

daß als Mittelkomponente entweder 2-Amino-5-hydroxy-naphthalin-7-sulfonsäure (I) oder 2-Amino-5-hydroxy-naphthalin-1,7-disulfonsäure (II) zur Herstellung der erfindungsgemäßen Farbstoffe verwendet worden ist.

BAD ORIGINAL

009814/0735

Fw 4871

- 17 -

Diazokomponente	Mittelkomponente	Kupplungskomponente	Metall	Farbton
2-Amino-1-methoxybenzol-4- $\beta$ -hydroxyäthylsulfonschwefelsäureester	(I)	1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure	-	marineblau
2-Amino-1-hydroxybenzol-4- $\beta$ -hydroxyäthylsulfonschwefelsäureester	(I)	1-Hydroxynaphthalin-4,7-disulfonsäure	Cu	marineblau
"	(I)	1-Hydroxynaphthalin-4,8-disulfonsäure	Cu	marineblau
"	(I)	2-Aminonaphthalin-5,7-disulfonsäure	Cu	violett
"	(I)	1-Acetyl-amino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure	Cu	marineblau
2-Amino-1-hydroxybenzol-5- $\beta$ -hydroxyäthylsulfonschwefelsäureester	(I)	1-Amino-8-hydroxynaphthalin-2,4-disulfonsäure	Cu	grünstichigblau
2-Amino-1-hydroxybenzol-4- $\beta$ -hydroxyäthylsulfonschwefelsäureester	(I)	1-Hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure	Cu	marineblau
"	(I)	3-Acetyl-amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure	Cr	blaugrau
2-Amino-1-hydroxybenzol-4-sulfonsäure	(I)	3- $\sqrt{4}$ -(N-Methyl- $\beta$ -chlor-äthylsulfon-ylamino)-benzoyl-amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure	Cu	marineblau

1544541

009814/0735

BAD ORIGINAL

FW 4871

- 40 -

1544541

Diazokomponente	Mittelkomponente	Kupplungskomponente	Metall	Farbton
2-Amino-1-hydroxybenzol-5-β-hydroxyäthylsulfon-schwefelsäureester	(I)	1-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure	Cu	marineblau
2-Amino-1-hydroxybenzol-4-β-hydroxyäthylsulfon-schwefelsäureester	(I)	"	Cr	marineblau
2-Amino-1-hydroxybenzol-4-β-dimethylaminoäthylsulfon	(I)	1-Amino-8-hydroxynaphthalin-2,4-disulfonsäure	Cu	marineblau
2-Amino-1-hydroxybenzol-4-β-hydroxyäthylsulfon-schwefelsäureester	(I)	1-Vinylsulfonylamino-β-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure	Cu	marineblau
2-Amino-1-hydroxy-4-methoxybenzol-5-β-hydroxyäthylsulfon-schwefelsäureester	(I)	1-Hydroxynaphthalin-4-β-hydroxyäthylsulfon-schwefelsäureester	Cu	marineblau
2-Amino-1-hydroxybenzol-4-β-dimethylaminoäthylsulfon	(I)	1-(β-Dimethylaminoäthylsulfonylamino)-β-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure	Cu	marineblau
2-Amino-1-hydroxybenzol-4-β-acetoxyäthylsulfon	(I)	1-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure	Cu	marineblau
2-Amino-1-hydroxybenzol-4-β-hydroxyäthylsulfon-schwefelsäureester	(I)	1-Hydroxynaphthalin-4-sulfonsäure	Cr	marineblau
2-Amino-1-hydroxy-4-(N-methyl-vinylsulfonyl-amino)-benzol	(I)	1-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure	Cu	marineblau

009814/0735

BAD ORIGINAL

Fw 4871

Diazokomponente	Mittelkomponente	Kupplungskomponente	Metall	Farbton
2-Amino-6-nitro-1-hydroxy-benzol-4- $\beta$ -hydroxyäthylsulfon-schwefelsäureester	(I)	1-Acetyl-amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure	Cu	marineblau
2-Amino-1-hydroxybenzol-4- $\beta$ -hydroxyäthylsulfon-schwefelsäureester	(I)	1-Hydroxynaphthalin-4-sulfonsäure	Cu	violett
2-Amino-1-hydroxy-benzol-4- $\beta$ -hydroxyäthylsulfon-thioschwefelsäureester	(I)	1-Benzoylamino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure	Cr	blaugrau
2-Amino-1-hydroxybenzol-4- $\beta$ -hydroxyäthylsulfon-schwefelsäureester	(I)	2-Hydroxynaphthalin-6,8-disulfonsäure	Cu	marineblau
2-Amino-1-hydroxybenzol-4,6-disulfonsäure	(I)	1- $\sqrt{4}$ -(N-Methyl- $\beta$ -chloräthyl-sulfonylamino)-benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure	Cu	grünstichig-marineblau
2-Amino-1-hydroxynaphthalin-4,8-disulfonsäure	(I)	"	Cu	marineblau
2-Amino-1-hydroxy-4-(N-butyl-äthionylamino)-benzol	(I)	1-Amino-8-hydroxynaphthalin-2,4-disulfonsäure	Cu	marineblau
2-Amino-1-hydroxybenzol-4- $\beta$ -hydroxyäthylsulfon-schwefelsäureester	(I)	1-Amino-8-hydroxynaphthalin-2,4-disulfonsäure	Co	marineblau
2-Amino-1-hydroxybenzol-4-sulfonsäure	(I)	3-(N-Äthyläthionylamino)-5-hydroxy-naphthalin-7-sulfonsäure.	Cu	marineblau

1544541

009814/0725

BAD ORIGINAL

Fw 4871

- 22 -

Diazokomponente	Mittelkomponente	Kupplungskomponente	Metall	Farbton
2-Amino-1-hydroxybenzol-4-β-phenoxyäthylsulfon	(I)	1-Benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure	Cu	marineblau
2-Amino-1-hydroxybenzol-4-β-hydroxyäthylsulfon-methylsulfonsäureester	(I)	1-Hydroxynaphthalin-5-sulfonsäure	Cu	violett
4-Chlor-2-amino-1-hydroxybenzol	(II)	1-Vinylsulfonylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure	Cu	marineblau
3-Amino-4-hydroxybenzoesäure	(I)	"	Cu	marineblau
2-Amino-6-acetyl-amino-1-hydroxybenzol-4-sulfonsäure	(I)	"	Cu	marineblau
2-Amino-1-hydroxybenzol-4,6-disulfonsäure	(I)	3-(N-Methyläthionylamino)-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure	Cu	marineblau
2-Amino-1-hydroxybenzol-4,6-disulfonsäure	(I)	1-Vinylsulfonylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure	Cu	blau
1-Aminobenzol-3-β-hydroxyäthylsulfonschwefelsäureester	(I)	1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure	-	violettblau
2-Amino-1-hydroxybenzol-4-β-hydroxyäthylsulfonschwefelsäureester	(I)	1,3-Dihydroxybenzol	Cu	braunviolett
"	(I)	"	Co	violett
2-Amino-1-carboxybenzol-4-β-hydroxyäthylsulfonschwefelsäureester	(I)	1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure	Co	marineblau
"	(I)	"	Cr	blau

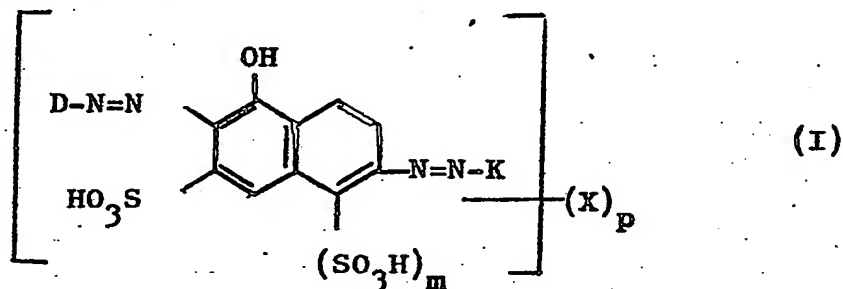
1544541

009814/0735

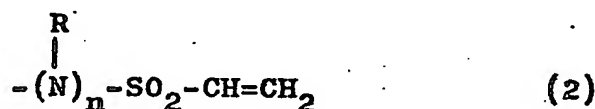
BAD ORIGINAL

P a t e n t a n s p r ü c h e:

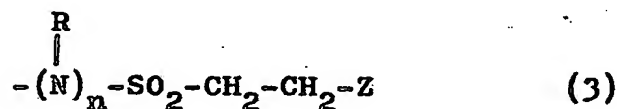
- 1) Verfahren zur Herstellung von Disazofarbstoffen der allgemeinen Formel



worin D den Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe darstellt der gegebenenfalls in o-Stellung zur Azogruppe eine zur Metallkomplexbildung befähigte oder unter den Bedingungen der Metallisierung in eine solche überföhrbare Gruppe aufweist, K den Rest einer Azokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe, X eine an D und/oder K gebundene Gruppierung der Formel



oder

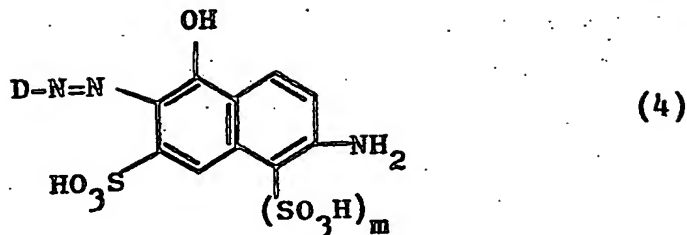


worin R ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Z einen alkalisch abspaltbaren Rest, m und n 0 oder 1 und p 1 oder 2 bedeuten, und deren Metallkomplexverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) 1 Mol eines Aminoazofarbstoffes der Formel

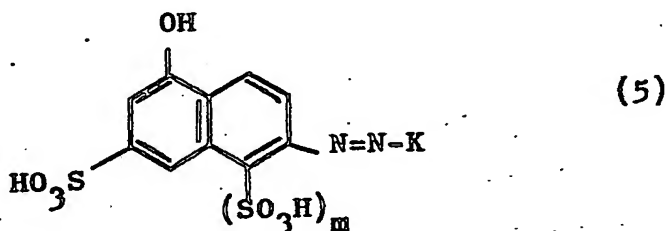
BAD ORIGINAL

009814/0735



worin D und m die vorstehend genannten Bedeutungen besitzen, diazotiert und mit 1 Mol einer Azokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe kuppelt, oder

b) 1 Mol eines Azofarbstoffes der allgemeinen Formel



worin K und m die vorstehend genannten Bedeutungen besitzen, mit 1 Mol einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe kuppelt, die gegebenenfalls in o-Stellung zur Azo-gruppe eine zur Metallkomplexbildung befähigte oder unter den Bedingungen der Metallisierung in eine solche überführbare Gruppe aufweist,

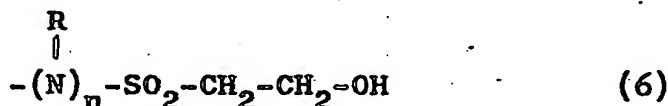
und dabei die Komponenten so wählt, daß mindestens einer der eingesetzten Reaktionspartner eine an D und/oder K gebundene Gruppierung der Formel (2) oder (3) aufweist, und gegebenenfalls die so erhaltenen metallfreien Disazofarbstoffe in Substanz oder auf einem Substrat durch Einwirkung metallabgebender Mittel in die entsprechenden Metallkomplexverbindungen überführt.

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metallisierung mit Kupfer-, Kobalt- oder Chromverbindungen durchführt.

BAD ORIGINAL



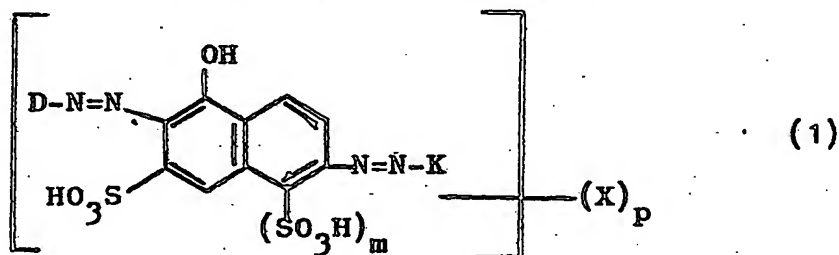
- 3) Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Ausgangskomponenten verwendet, von denen mindestens eine die an D und/oder K gebundene Gruppierung der Formel



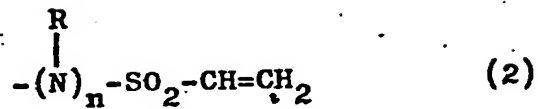
enthält, worin R und n die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen, und die erhaltenen Disazofarbstoffe, vor oder nach der Metallisierung in Substanz, in die entsprechenden Schwefelsäurehalbester überführt.

- 4) Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gruppierung der Formel (2) nach erfolgter Farbstoffherstellung, vor oder nach der Metallisierung des Disazofarbstoffes in Substanz, mit einem Dialkylamin- oder einem Alkalithiosulfat unter Bildung von Farbstoffen mit der Gruppe (3), in welcher Z einen Dialkylamino- bzw. Thiosulfatrest bedeutet, umsetzt.

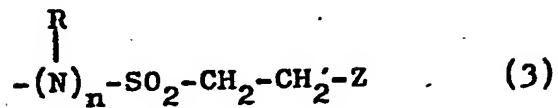
- 5) Disazofarbstoffe der allgemeinen Formel



worin D den Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe darstellt, der gegebenenfalls in o-Stellung zur Azogruppe eine zur Metallkomplexbildung befähigte oder unter den Bedingungen der Metallisierung in eine solche überführbare Gruppe aufweist, K den Rest einer Azokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe, X eine an D und/oder K gebundene Gruppierung der Formel



oder



worin R ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Z einen alkalisch abspaltbaren Rest, m und n 0 oder 1 und p 1 oder 2 bedeuten, und deren Metallkomplexverbindungen.

BAD ORIGINAL

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**